

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.168.912

②1 N° d'enregistrement national
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

72.02531

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

- ②2 Date de dépôt 26 janvier 1972, à 14 h 33 mn.
④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 36 du 7-9-1973.
- ⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) C 01 f 7/00.
- ⑦1 Déposant : SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC, résidant en
France.
- ⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1
- ⑦4 Mandataire :
- ⑤4 Procédé de préparation et de purification des halogénoaluminates alcalins.
- ⑦2 Invention de :
- ③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle :

La présente invention à la réalisation de laquelle a participé Monsieur Jean-Claude BONTEMPELLI concerne des améliorations aux procédés de préparation des halogénoaluminates alcalins par réaction d'halogénure d'aluminium sur un halogénure alcalin ainsi qu'un procédé de purification des

5 halogénoaluminates alcalins.

Les halogénoaluminates alcalins répondent en principe à la formule AlX_4M dans laquelle M représente un métal alcalin et X un atome d'halogène. Il est connu de préparer les halogénoaluminates alcalins par réaction en tube scellé de l'halogénure d'aluminium sur l'halogénure alcalin - par exemple

10 FRIEDMAN et TAUBE J. Am. Chem. Soc. 72 2236 à 2243 (1950) décrivent la préparation du $AlCl_4Li$, tandis que le Handbook of preparative inorganic Chemistry vol. 1 - 2e édition de Georg BAUER (Academic Press) donne à sa page 316 une méthode de préparation de $AlCl_4Na$. On a constaté qu'au cours de ces procédés la pression s'élève à environ 6 à 7 atmosphères, ce qui peut présenter quel-

15 ques inconvénients.

Un objet de la présente invention est un procédé de préparation d'halogénoaluminates alcalins par réaction d'un halogénure alcalin sur un halogénure d'aluminium caractérisé en ce que la réaction est effectuée après mélangeage intime des réactifs. Il a été alors trouvé de façon surprenante

20 que cela permet d'opérer sous pression atmosphérique et pratiquement sans volatilisation de l'halogénure d'aluminium chargé.

Un autre objet de la présente invention est un procédé de préparation d'halogénoaluminates alcalins par réaction d'un halogénure alcalin sur un halogénure d'aluminium caractérisé en ce que la réaction est effectuée en

25 présence d'halogénoaluminate alcalin fondu. Cette variante opératoire permet elle aussi d'opérer sous la pression atmosphérique.

L'halogénure d'aluminium utilisé peut être le fluorure, le chlorure, le bromure ou l'iodure. Pour des raisons économiques le chlorure d'aluminium est le réactif préféré. Les sels alcalins utilisés sont les fluorures, chlorures, bromures, iodures de lithium, sodium, potassium, rubidium ou césium.

30 Pour des raisons économiques, on préfère employer les chlorures de potassium, sodium ou lithium.

Les réactifs sont de préférence utilisés dans un rapport molaire de l'halogénure d'aluminium AlX_3 à l'halogénure alcalin XM voisin de 1/1 et

35 pouvant aller jusqu'à 1,1/1. On peut à volonté remplacer une partie d'un réactif par une quantité équimolaire de réactif de même fonction. Par exemple remplacer une partie du chlorure de sodium par la quantité équimolaire de chlorure de potassium.

Le broyage et le mélangeage préalables des réactifs sont réalisés à l'aide de tous moyens connus. En général on broie séparément l'halogénure d'aluminium et l'halogénure alcalin. Par la suite il suffit d'agiter soigneusement le mélange des deux réactifs pour obtenir un mélange intime de leurs
5 poudres.

La température de réaction est habituellement choisie entre 100 et 350°C et la réaction se déroule très rapidement à l'état fondu dans un délai qui ne dépasse généralement pas 15 minutes.

Selon une variante de l'invention, on peut charger alternativement
10 l'halogénure d'aluminium et l'halogénure alcalin sur une couche fondue d'halogénoaluminate alcalin sous agitation et à une température comprise entre la température de fusion de l'halogénoaluminate alcalin et 350°C ; dans ces conditions il n'est pas nécessaire de procéder à un mélangeage intime des poudres d'halogénure d'aluminium et d'halogénure alcalin pour opérer sous pression
15 atmosphérique.

Habituellement, l'halogénure d'aluminium utilisé n'est pas un produit rigoureusement pur ; il est généralement souillé, entre autres, d'impuretés organiques et d'impuretés métalliques. Les impuretés organiques charbonnent partiellement et colorent en brun la masse fluide d'halogénoaluminate
20 alcalin. Les impuretés métalliques (dérivés du fer et des métaux lourds) conduisent à la formation plus ou moins importante de sous-produits insolubles (Par métal lourd on entend ici le sens analytique du terme, c'est à dire un métal dont le sulfure est insoluble en milieu acide).

Les halogénoaluminates alcalins présentent en général des points
25 de fusion relativement bas ; c'est ainsi que $\text{Al Cl}_4\text{Li}$ fond à 145°C ; un mélange de 76,6 moles de $\text{Al Cl}_4\text{Na}$ et de 23,3 moles de $\text{Al Cl}_4\text{K}$ fond à 135°C ; le mélange de 76,6 moles de $\text{Al Cl}_3\text{BrNa}$ et de 23,3 moles de $\text{Al Cl}_4\text{Na}$ fond à 125°C. Cette propriété permet de les employer comme thermo fluides non oxydants ; en d'autres termes, comme diluants pour réactions se déroulant à une température
30 supérieure à leur point de fusion. Il importe donc, dans la plupart des cas, d'obtenir des halogénoaluminates alcalins aussi purs que possible, c'est-à-dire débarrassés de la majeure partie de leurs impuretés d'origine organique ou minérale et ceci sans s'astreindre à partir de réactifs de départ rigoureusement purs.

Un autre objet de la présente invention est donc un procédé de
35 purification des halogénoaluminates alcalins caractérisé par un traitement par l'oxygène à une température comprise entre 150 et 500°C suivi d'un traitement par de l'aluminium divisé.

Le traitement à l'oxygène peut être aussi effectué à l'aide de gaz inertes contenant de l'oxygène, tel que l'air atmosphérique. On le fait barboter dans la masse fondue d'halogénoaluminate alcalin pendant 1 à 5 heures. La disparition des matières organiques est favorisée par une température de traitement élevée et par une longue durée de traitement.

Le traitement ultérieur à l'aluminium divisé est effectué sous atmosphère inerte, par exemple sous azote ou sous argon à une température comprise entre la température de fusion de l'halogénoaluminate et 450°C, (opérer à température plus élevée ne présente pas d'avantage supplémentaire), et pendant au moins quinze minutes ; en général une heure suffit. Il n'est pas indispensable que la division de l'aluminium soit poussée à l'extrême ; la taille moyenne des particules sera généralement comprise entre 0,1 à 2 mm de préférence 0,3 à 1 mm. La quantité d'aluminium employée dépend de la quantité d'impuretés métalliques à éliminer. Pour les fabrications usuelles, une quantité comprise entre 0,1 et 5 % du poids de l'halogénoaluminate à traiter convient. Ce traitement à l'aluminium permet de précipiter le fer et les métaux lourds étrangers à l'état élémentaire. La séparation de l'insoluble formé peut être effectuée à chaud sous atmosphère inerte sur lit de sable fin/supporté sec et préchauffé par une toile en fibres de verre ; on obtient ainsi un flux d'halogénoaluminate alcalin limpide et incolore ne brunissant pas par chauffage à 550-600°C et dont la teneur/^{en}fer et métaux lourds ne dépasse pas généralement 0,01 % et peut même être inférieure à 0,002 %.

En attendant d'être utilisé le flux fluide d'halogénoaluminate alcalin est refroidi, concassé, broyé sous gaz sec et stocké. De tels halogénoaluminates alcalins ainsi purifiés sont utilisables comme diluants par exemple pour la préparation de sulfures, sélénures et sulfosélénures métalliques à partir de leurs éléments ainsi que décrit dans le brevet français 2 071 287.

Les exemples suivants illustrent l'invention :

EXEMPLE 1 - Préparation et purification du tétrachloroaluminate de potassium
30 $AlCl_4K$

Dans un flacon cylindrique en verre ordinaire de 5 litres on charge 2.348 g (17,58 moles) de chlorure d'aluminium anhydre industriel en poudre et 1.311 g de chlorure de potassium industriel (17,58 moles) en fins cristaux. On fait tourner ce flacon autour de son axe placé en position horizontale pendant une quinzaine de minutes afin d'assurer un mélange intime des réactifs.

Dans un réacteur cylindrique de 2 litres en verre Pyrex chauffé au gaz par l'intermédiaire d'un bain de sable et muni d'un couvercle, d'une gaine pyrométrique, d'un agitateur en verre et d'un tuyau plongeur, on introduit par le trou de chargement la totalité des réactifs; la fusion de la masse

est obtenue au bout de 15 minutes ; elle se fluidifie et devient facilement agitable vers 250°C.

On élève la température de la masse à 300°C puis insuffle par le tuyau plongeur à travers la masse réactionnelle liquide brun jaune un débit
5 d'air sec de 0,2 l/mn pendant 3 heures. Les matières organiques sont ainsi brûlées.

On arrête alors l'introduction d'air, purge à l'azote l'atmosphère du réacteur et introduit 36 g d'aluminium en fine grenaille (fraction de tamisage AFNOR 26/31) et agite pendant 1 heure à 300°C.

10 On siphonne sous azote la masse liquide sous pression dans un filtre en acier inoxydable de 2,5 litres. Ce filtre comprend essentiellement une toile filtrante en fibres de verre recouverte d'une couche préchauffée à 250°C de sable fin sec de 2 cm et d'une seconde toile en fibres de verre ; la filtration est effectuée sous une surpression d'azote de 100 mm de mercure.
15 On récupère sous azote à la sortie du filtre un liquide incolore et limpide, la pression étant élevée progressivement jusqu'à 2 atmosphères en fin d'opération. La filtration dure 3 h 30 mn.

On laisse le liquide se refroidir dans un récipient récepteur en acier inoxydable, constitué par un plateau amovible placé sous azote. La masse
20 solide très hygroscopique est broyée et conditionnée en boîte à gants sous atmosphère sèche. On obtient 2.705 g de tétrachloroaluminate de potassium pur soit avec un rendement de 73,8 % sur les réactifs chargés. Il y a des pertes dues à l'absorption d'une partie du produit par imprégnation du sable du filtre, environ 800 g ; une partie de la masse réactionnelle est demeurée dans le
25 réacteur, soit 80 g. L'opération de purification par traitement à l'oxygène et à l'aluminium a conduit à une perte de 45 g ; le broyage à une perte de 65 g.

Le tétrachloroaluminate de potassium obtenu titre Al 12,9 % ; Cl 66,5 % ; K 19,6 % (la théorie est Al 12,98 % ; Cl 68,21 % ; K 18,81 %) et contient moins de 0,002 % de fer et moins de 0,01 % de métaux lourds (expri-
30 més en plomb). Il fond à 240°C.

EXEMPLE 2 - Préparation du tétrachloroaluminate de lithium

On opère selon le procédé de l'exemple 1 à partir de
2.805 g (21 moles) de chlorure d'aluminium industriel
et de 848 g (20 moles) de chlorure de lithium industriel

35 Lors de l'opération de purification on utilise 32 g d'aluminium en fine grenaille. On obtient finalement 2900 g de tétrachloroaluminate de lithium, soit un rendement de 82 % sur le chlorure de lithium chargé.

Le tétrachloroaluminate de lithium titre Al 16,4 % ; Cl 78,5 % ;

Li 3,9 % (théorie pour $\text{Al Cl}_4\text{Li}$: Al 15,35 % ; Cl 30,7 % ; Li 3,95 %). Il contient moins de 0,0005 % de fer et moins de 0,001 % de métaux lourds exprimés en plomb. Il fond à 145°C.

EXEMPLE 3 - Préparation d'un tétrachloroaluminate mixte de sodium et de

5 . potassium $\text{Na}_{0,766} \text{K}_{0,233} \text{Al Cl}_4$

On opère de la même manière qu'à l'exemple 1 en utilisant 2.185 g (16,4 moles) de chlorure d'aluminium anhydre industriel, 731 g (12,5 moles) de chlorure de sodium anhydre industriel et 286 g (3,31 moles) de chlorure de potassium anhydre industriel. On utilise 32 g d'aluminium en fine
10 grenaille (fraction de tamisage AFNOR 26/31).

On obtient finalement 2.850 g de tétrachloroaluminate purifié soit avec un rendement de 89 % sur les sels alcalins chargés.

Le tétrachloroaluminate mixte de sodium et de potassium titre
Al 14,35 % ; Cl 70,5 % ; Na 9 % ; K 5,45 % (théorie pour $\text{Al Cl}_4\text{Na}_{0,776} \text{K}_{0,233}$:
15 Al 13,80 % ; Cl 72,52 % ; Na 9,0 % ; K : 4,67 %). Il contient moins de 0,001 % de fer et moins de 0,001 % de métaux lourds (exprimés en plomb). Il fond à 135 °C.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de préparation d'halogénoaluminates alcalins par réaction d'un halogénure alcalin sur un halogénure d'aluminium caractérisé en ce que la réaction est effectuée après mélangeage intime des réactifs.

2 - Procédé de préparation d'halogénoaluminates alcalins par
5 réaction d'un halogénure alcalin sur un halogénure d'aluminium caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'halogénoaluminate alcalin fondu.

3 - Procédé de purification d'halogénoaluminates alcalins caractérisé par un traitement par l'oxygène à une température comprise entre 150
10 et 500°C puis un traitement par de l'aluminium divisé sous atmosphère inerte.

4 - Emploi des halogénoaluminates obtenus selon 3, comme diluants pour la préparation de sulfures, sélénures et sulfosélénures métalliques à partir de leurs éléments.

THIS PAGE BLANK (USPTO)